

## 老化过程中 Cu/Al 合金键合界面 金属间化合物的生长行为\*

徐 慧 王春青 杭春进

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘 要** 采用热压超声丝球键合方法, 将直径 50  $\mu\text{m}$  Cu 引线键合到 Al-1%Si-0.5%Cu 金属化焊盘. 对焊点在不同温度下进行老化, 通过 SEM, EDX 和 Micro-XRD 分析了金属间化合物 (IMC) 生长情况. 结果表明: 老化后 Cu-Al IMC 主要为  $\text{CuAl}_2$  和  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . 在老化温度一定时, Cu-Al IMC 层的生长厚度与老化时间的关系符合抛物线法则; 由实验数据计算得到 Cu-Al IMC 生长的激活能为 97.1 kJ/mol.

**关键词** Cu 丝球键合, 金属间化合物, 老化, Micro-XRD

中图法分类号 TG425

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)02-0125-06

## GROWTH BEHAVIOR OF INTERMETALLIC COMPOUND ON BONDING JOINT OF Cu WIRE ON Al ALLOY PAD DURING THERMAL AGING

XU Hui, WANG Chunqing, HANG Chunjin

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: WANG Chunqing, professor, Tel: (0451) 86418725, Fax: (0451) 86416186,

E-mail: wangcq@hit.edu.cn

Manuscript received 2006-05-29, in revised form 2006-10-12

**ABSTRACT** Copper wire of 50  $\mu\text{m}$  in diameter was bonded to the Al-1%Si-0.5%Cu pad successfully by thermosonic wire bonding. SEM, EDXS and micro-XRD were adopted to investigate the intermetallic compounds (IMC) at the interface of wire and pad. The results show that the major IMC are  $\text{CuAl}_2$  and  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , Cu-Al IMC growth followed the parabolic law as a function of aging times at certain aging temperatures and the activation energy of Cu-Al IMC growth was 97.1 kJ/mol.

**KEY WORDS** copper ball bonding, intermetallics compound (IMC), aging, micro-XRD

Au 丝具有电导率大、耐腐蚀、韧性好、可在空气中形球等优点, 广泛应用于集成电路丝球焊键合. Al 丝由于存在形球非常困难等问题, 只能采用超声楔焊键合, 主要应用在功率器件、微波器件和光电器件. 随着高密度封装的发展以及金价的飞涨, Au 丝球焊的缺点日益突出. 微电子行业为降低成本、提高可靠性, 一直在寻求价格低廉的金属材料来代替 Au, 众多研究结果表明 Cu 是 Au 的最佳替代品<sup>[1,2]</sup>.

Cu 丝球焊具有很多优势: (1) 价格优势: 引线键合中使用的各种规格的 Cu 丝, 其价格只有 Au 丝的 1/10-1/3. (2) 电学性能和热学性能: Cu 的电导率和热导率

都大于 Au, 因此在直径相同的条件下 Cu 丝可以承载更大电流, 使得 Cu 引线不仅用于功率器件中, 也应用于更小直径引线以适应高密度集成电路封装. (3) 机械性能: Cu 丝键合焊点的剪切强度和抗拉强度高于 Au 丝键合, 而且 Cu 引线相对 Au 引线的高刚度使得其更适合细小引线键合. (4) 焊点金属间化合物: 相对传统的 Au 引线键合到 Al 焊盘, Cu 引线具有更慢的金属间化合物生长, 使得其接触电阻更低, 具有更好的可靠性. 虽然 Cu 丝具有很多优点, 但是其缺点也是明显的: (1) Cu 很容易被氧化, 形球困难且键合工艺不稳定. (2) Cu 的硬度、屈服强度等物理参数高于 Au 和 Al, 键合时需要施加更大的超声能量和键合压力, 因此容易对 Si 芯片造成损伤甚至破坏.

焊点界面形成适量的金属间化合物 (intermetallic compounds, IMC) 会增加键合强度, 但显著的 IMC 生长

\* 收到初稿日期: 2006-05-29, 收到修改稿日期: 2006-10-12

作者简介: 徐 慧, 男, 1981 年生, 硕士生

会导致键合界面脆化,从而成为键合失效的主要原因. Au 引线 and Al 焊盘键合失效往往是由于在服役过程中 Au-Al IMC 的过度生长. 很多研究<sup>[3,4]</sup>已经建立了 Au-Al IMC 生长和其影响焊点可靠性的理论,其中最让人们关心的是“紫斑”(AuAl<sub>2</sub>)和“白斑”(Au<sub>2</sub>Al)问题,并且因 Au 和 Al 两种元素的扩散速率不同导致界面处形成 Kirkendall 孔洞以及裂纹,降低了焊点力学性能和电学性能. 对于 Cu-Al 系统,有大体积 Cu 和 Al<sup>[5,6]</sup>以及薄膜 Cu 和 Al<sup>[7,8]</sup>扩散偶老化过程中 IMC 生长的报告. 但是,由于 Cu 丝球和 Al 焊盘键合形成的焊点很小,且 Cu-Al IMC 在较低老化温度下生长很慢,研究丝球焊键合点 Cu-Al IMC 生长行为是很困难的,目前,已有少数研究者对键合点 Cu-Al IMC 生长规律进行了研究,但是观点并不统一. Kim 等人<sup>[9]</sup>的观点是在 300 °C 以内 Cu-Al IMC 生长速率是 Au-Al IMC 的 1/10,而 Murali 等人<sup>[10]</sup>认为只有在 450 °C 以上才能生成 Cu-Al IMC,而对于 IMC 结构更少定论. 因此,进一步研究 Cu 丝球焊 Cu-Al IMC 的生长行为,尤其是确定 IMC 结构是很有必要的.

本文采用热压超声丝球键合的方法,实现直径 50 μm Cu 引线键合到 Al-1%Si-0.5%Cu 合金焊盘上,考察焊点在老化过程中的 IMC 生长规律, Micro-XRD 鉴别 IMC 相组成,并分析 Cu-Al IMC 生长速率比 Au-Al IMC 小的本质原因.

## 1 实验材料及方法

键合设备采用 K & S 公司生产的 Nu-Tek 丝球焊机,超声频率为 120 kHz. Copper Kit 抗氧化保护装置为烧球过程和键合过程提供可靠的还原性气体保护(95%N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>). Si 芯片上焊盘为 Al+1%Si+0.5%Cu 合金层,厚度 3 μm. Cu 引线直径 50 μm,纯度 99.99%.

采用实验设计对键合参数(主要为超声功率、键合时间、键合压力和预热温度四个参数)进行了优化,同时采用改进的两阶段能量施加方法进行键合. 首先在接触阶段(第一阶段),以较大的键合压力和较低的超声功率共同作用于金属球,使其发生较大的塑性变形,形成焊点的初步形貌;随之用较低的键合压力和较高超声功率来完成最后的连接过程(第二阶段),焊点界面结合强度主要取决于第二阶段. 所采用的键合参数为:接触压力 300 g(压力单位采用 g,取自设备仪表指示,便于企业技术人员参考,下同),接触超声功率 100 mW,接触时间 4 ms;键合压力 60 g,键合超声功率 230 mW,键合时间 25 ms;预热温度 220 °C.

为加速焊点界面组织演变,在恒温老化炉进行高温存储实验,老化温度分别为 200, 250 和 300 °C,老化时间为 1—196 h(200 °C 老化时间为 1—121 d). 采用氮气保护以防止焊点在老化过程中被氧化.

焊点的横截面和剖面按照标准的制样过程进行制

备,但由于焊点的尺寸原因需特别精心. 首先,采用树脂进行密封;横截面样品用水砂纸逐步研磨到 2000 号粒度,要保证横截面在焊点的正中;剖面样品用金相砂纸研磨到接近 IMC 层(可通过光学显微镜观察样品表面颜色判断),再采用 1.0 μm 粒度的金刚石研磨剂在金丝绒专用抛光布上抛光. H ITACHI S-4700 扫描电镜拍摄试样表面的背散射电子像, EDX 分析界面 IMC 成分. D/max 2550V X 射线衍射仪微区分析 IMC 相组成(对剖面样品). Micro-XRD 采用 50 μm 直径的瞄准仪.

## 2 实验结果与分析

丝球焊是在一定的温度和压力下,超声作用很短时间内(一般为几十毫秒)完成的,而且键合温度远没有达到金属熔点,原子互扩散来不及进行,因此在键合刚结束时很难形成金属间化合物. 但是在随后的塑料固封以及服役过程中,或者老化实验中,由于温度上升到一定值,界面出现了 IMC.

### 2.1 老化过程中 IMC 生长

200 °C 老化:如图 1 所示,老化 1 d 时界面处生成了微量的 IMC;随老化时间增加,IMC 逐渐增加,呈层状分布,但是 IMC 增长非常缓慢(尤其是老化 4 d 以后);老化到 121 d 时 IMC 层生长厚度不到 2 μm,并且没有发现 Kirkendall 空洞和裂纹.

250 °C 老化:如图 2 所示,老化 1 h 时 Cu/Al 合金界面处开始生成 IMC;随老化时间增加,IMC 逐渐增加,并清晰可见已经分成了多层结构;从老化 64 h 以及更长时间的老化照片可以看出 IMC 层分为 3 层,但是中间一层很薄. 随老化时间增加,Al 合金层逐渐被消耗,到 196 h,Al 合金层完全消失.

300 °C 老化:如图 3 所示,老化 1 h Cu/Al 合金界面处已经形成了 IMC 层,随老化时间增加,IMC 层逐渐增加,老化 16 h Al 合金层基本消耗完毕,IMC 呈三层分布. 老化更长时间,焊点出现剥离.

### 2.2 Cu-Al IMC 生长动力学

在固相反应过程中,一般认为金属间化合物的厚度遵循以下经验公式:

$$\delta = (Kt)^{1/n} \quad (1)$$

式中,δ 为在 t 时刻 IMC 生长的厚度;K 为 IMC 的生长速率(或者称为生长常数);n 为时间指数.

图 4 是 Cu-Al IMC 厚度随老化时间的变化曲线. IMC 的生长取决于老化温度和老化时间,相对于老化时间,IMC 厚度对老化温度更加敏感. 在老化初期,IMC 厚度增长很快,随着老化时间的继续增加,IMC 的生长速度下降. 容易看出,Cu-Al IMC 厚度随老化时间的关系可以拟合成抛物线,于是得出时间指数 n 为 2,从而也说明了 Cu-Al IMC 的生长为扩散控制的. 老化温度为

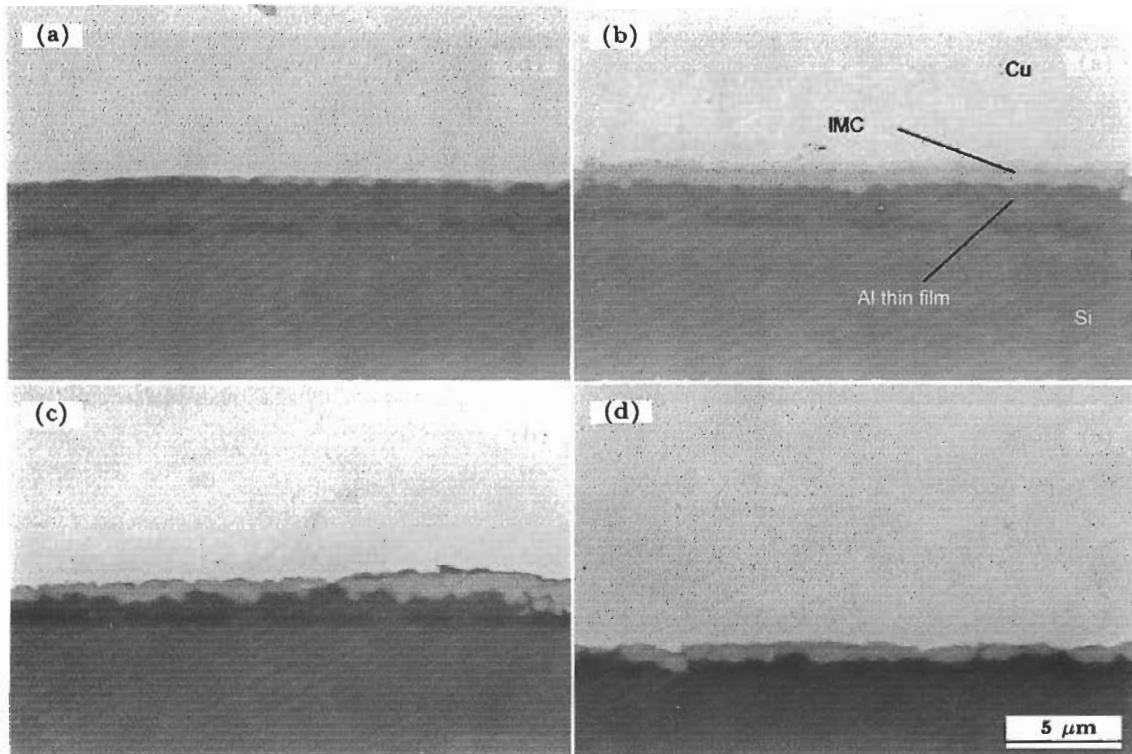


图 1 200 °C 不同老化时间样品的 SEM 截面照片

Fig.1 Cross sectional SEM images of Cu wire (50  $\mu\text{m}$  in diameter)/Al-1%Si-0.5%Cu pad joined samples aged at 200  $^{\circ}\text{C}$  for different times (Si indicating chip component, independent of Al alloy pad, similarly hereinafter) (a) 1 d, minor IMC formed at Cu/Al alloy interface (b) 4 d, layer-like IMC formed (c) 64 d, IMC slowly thickened (d) 121 d, only 2  $\mu\text{m}$  thick IMC formed, no Kirkendall holes and cracks appeared

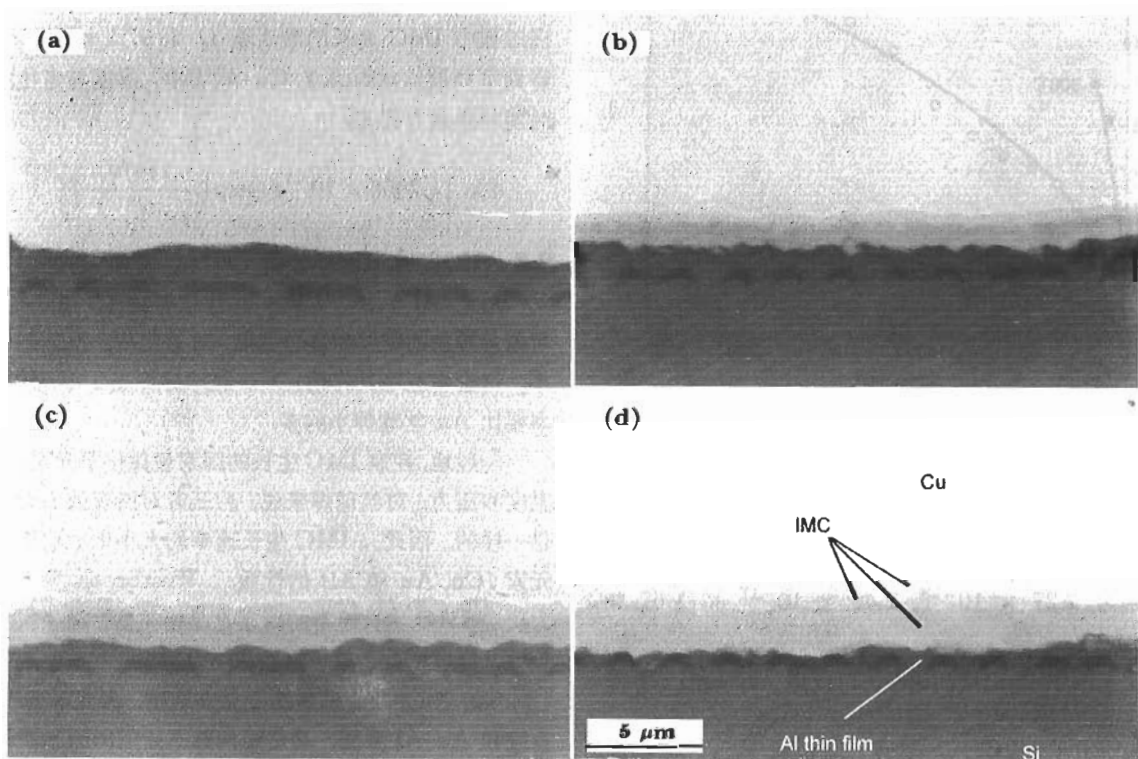


图 2 250 °C 不同老化时间样品的 SEM 截面照片

Fig.2 Cross sectional SEM images of the samples aged at 250  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h (a), 25 h (b), 64 h (c) and 121 h (d), IMC divided into three layers and Al alloy layer thinned with increasing time (disappeared after 196 h)

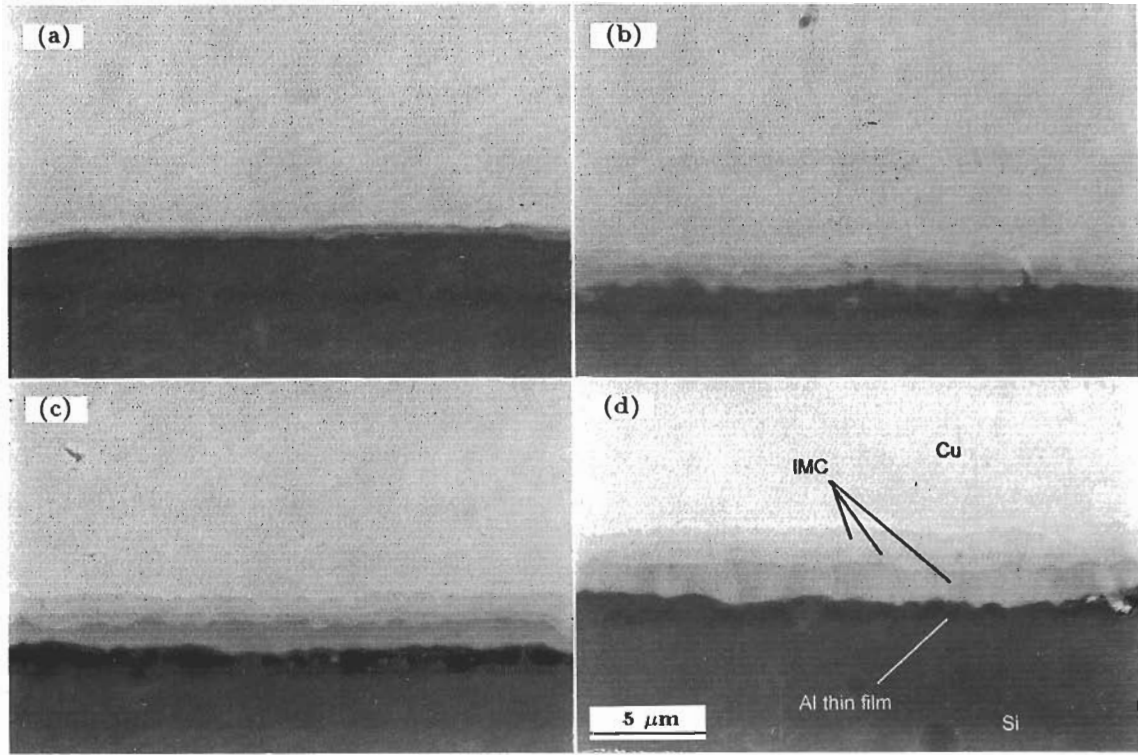


图 3 300 °C 不同老化时间样品的 SEM 截面照片

Fig.3 Cross sectional SEM images of the samples aged at 300 °C for 1 h (a), 4 h (b), 9 h (c) and 16 h (d)

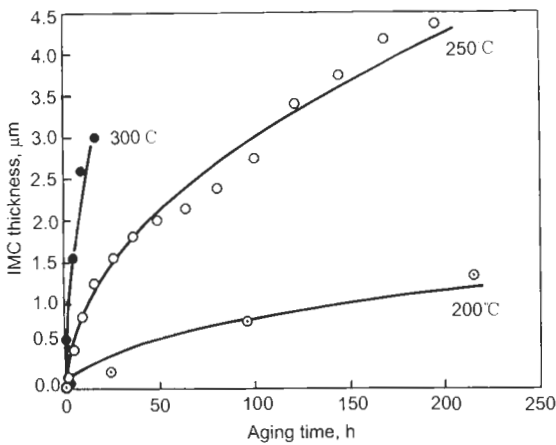


图 4 Cu/Al 界面形成的 IMC 厚度与老化时间的关系

Fig.4 Curves of thickness of IMC formed at Cu/Al interface vs aging time at different temperatures

200, 250 和 300 °C 时, 由拟合抛物线得到 IMC 的生长速率分别为  $2.27 \times 10^{-18}$ ,  $2.46 \times 10^{-17}$  和  $1.67 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ .

生长速率  $K$  为温度的函数, 可以用 Arrhenius 方程表示为

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中,  $K_0$  为指前因子;  $T$  为反应的热力学温度,  $K$ ;  $R$  为摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;  $Q$  为 IMC 生长的

激活能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ .

根据  $\ln K$  与  $1/T$  所生成直线的斜率即可计算出反应过程中 IMC 生长的激活能  $Q$  为  $97.1 \text{ kJ}/\text{mol}$ . 从而得到下列铜丝球焊点 Cu-Al IMC 厚度与老化温度和时间的普遍方程式:

$$\delta = \left[ 1.2055 \times 10^{-7} t \cdot \exp\left(\frac{-11679.1}{T}\right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

### 2.3 IMC 生长速率分析

对于 Al-1%Si-0.5%Cu 合金焊盘 (少量 Cu 和 Si 可改善焊盘的硬度和键合性能, 对老化冶金反应的作用较小, 讨论中忽略其作用), Cu 丝球焊点 IMC 的生长速率要比 Au 丝球焊点的多.

一般地, 控制 IMC 生长的因素包括化学元素、浓度、温度和压力. 对丝球焊来说, 后三者对所有的引线材料都是一样的. 因此, IMC 生长速率的大小单独取决于化学元素 (Cu, Au 和 Al) 的性质. Westbrook 等人 [11] 认为决定 IMC 生长速率的因素有晶格类型、原子尺寸、电负性、价电子数、原子序数和结合能.

Cu, Au 和 Al 都是面心立方结构, 因此对于 Cu-Al 系统和 Au-Al 系统, 晶格结构都不是阻碍原子扩散的因素. 但是, 这三种元素的原子尺寸是不同的, 尤其是 Cu 和 Al 的原子尺寸相差较大, 如表 1 所示. 原子尺寸存在差异, 导致原子置换时产生晶格畸变, 原子尺寸相差越大,

表 1 Cu, Au 和 Al 的原子性质  
Table 1 Atomic properties of Cu, Au and Al

Atom	Radius, nm	Negativity	Valence electron number
Cu	0.128	2.2	1
Au	0.144	3.1	1
Al	0.143	1.5	3

需要克服的晶格变形能越大, 因此置换, 即原子扩散, 越困难. Au 和 Al 原子半径相差 0.7%, 而 Cu 和 Al 原子半径相差 10.5%, 因此 Au 和 Al 原子互扩散比较容易, 而 Cu 和 Al 原子互扩散却相对困难. Au 的电负性要比 Cu 高的多, 因此 Au 具有更高的吸引能力促进 Al 原子扩散. Au 和 Al 的电负性差高于 Cu 和 Al 的电负性差, 反应的焓变也较大, 生成的 Au-Al IMC 比 Cu-Al IMC 稳定. Cu 和 Au 的价电子数都是 1, 因此价电子对于 IMC 生长速率的影响二者相似. 元素的结合能往往用其熔点表征, Cu 和 Au 的熔点分别是 1083 和 1063 °C, 由于它们熔点非常接近, 因此结合能也不是影响 IMC 生长速率的主要因素. 同时, Cu 和 Au 都是第 IB 族元素. 综合以上分析, 可以认为: Cu 与 Al 原子尺寸相差较大、电负性差较小是 Cu-Al IMC 生长速率比 Au-Al IMC 小的主要原因.

2.4 IMC 的 EDX 及 Micro-XRD 分析

图 5 为 250 °C 下老化 100 h 样品的截面 SEM 照片, 可以清晰看到 IMC 分为三层. 分别在 A, B 和 C 处进行 EDX 分析, 获得的数据列于表 2. A 处靠近 Al 合金层, Cu 和 Al 原子比为 1 : 2; C 处靠近 Cu 球, Cu 和 Al 原子比约为 9 : 4; B 点原子比约为 1 : 1. 在大体积 Cu-Al 扩散焊中, 有研究表明所有可能的 IMC 相, 包括 CuAl<sub>2</sub> ( $\theta$  相)、CuAl ( $\eta_2$  相)、Cu<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> ( $\zeta_2$  相)、Cu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> ( $\delta$  相) 和 Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> ( $\gamma_2$  相) 都会生成, 并从 Al 到 Cu 依次排列 [5]. 对于 Cu-Al 薄膜扩散偶, 研究 [7,8] 认为生成的 IMC 为 CuAl<sub>2</sub>, CuAl 和 Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, 但是很难清晰区分 IMC 层分布. 样品的形状、老化温度

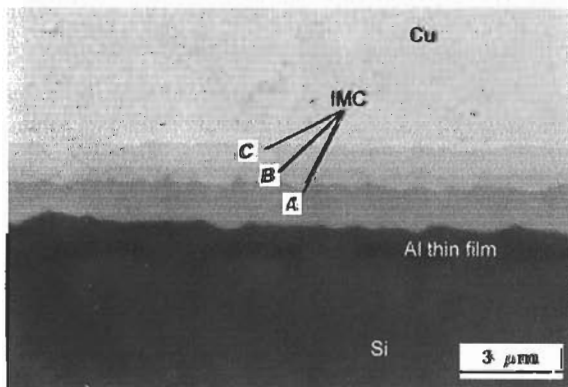


图 5 250 °C 老化 100 h 样品的 SEM 截面照片  
Fig.5 SEM image of aged sample at 250 °C for 100 h

和时间都会影响 IMC 相的形成和生长, 从而改变可能产生的 IMC 相. EDX 分析结果表明 A 处和 C 处的 IMC 成分符合 CuAl<sub>2</sub> 和 Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (B 处由于太薄 EDX 并不能准确反映其化学成分), 但 EDX 只是成分分析方法, 不能由此确定 IMC 相结构.

为了鉴别各层 IMC 相组成, 采用 Micro-XRD 分析. 图 6 为老化焊点 (250 °C 老化 100 h) 剖面 OM 照片, 剖面刚好为 IMC 层的位置, 从图中颜色可以判断有多种 IMC, A 处 IMC 靠近 Al 金属化层, C 处靠近 Cu 球. 图 7 为 Micro-XRD 结果, 说明已经生成了 CuAl<sub>2</sub> 和 Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. 结合 EDX 分析结果, 说明靠近 Al 金属化层 (A 处) 的 IMC 为 CuAl<sub>2</sub>, 靠近 Cu 球 (C 处) 的 IMC 为 Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>.

表 2 250 °C 老化 100 h 样品的 EDX 结果  
Table 2 EDX result of aged sample at 250 °C for 100 h  
(atomic fraction, %)

Position	Cu	Al
A	33.38	66.62
B	51.81	48.19
C	68.40	31.60

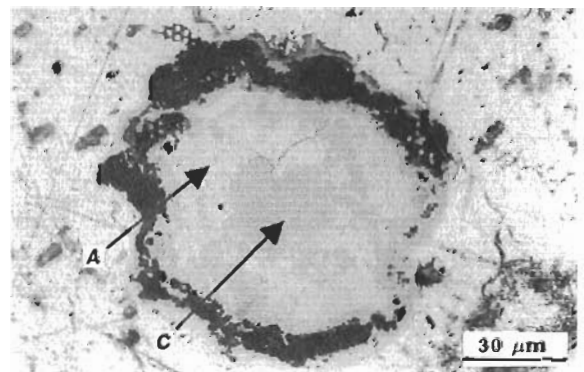


图 6 250 °C 老化 100 h 样品焊点剖面界面处的 OM 照片  
Fig.6 OM image of joint interface after aging at 250 °C for 100 h, A-near Al alloy layer and C-near Cu ball

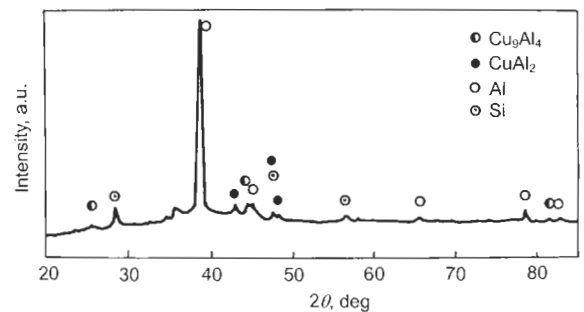


图 7 250 °C 老化 100 h 样品的 Micro-XRD 结果  
Fig.7 Micro-XRD pattern of the sample aged at 250 °C for 100 h

### 3 结论

(1) Cu-Al IMC 的生长取决于老化温度和老化时间. 老化温度一定时, IMC 厚度与时间的关系符合抛物线法则.

(2) Cu-Al IMC 生长的激活能为 97.1 kJ/mol, 进而推导出 Cu-Al IMC 厚度与老化时间和温度关系的普遍方程式.

(3) 老化后 Cu-Al IMC 为层状分布, Micro-XRD 分析结果表明主要的 IMC 为  $\text{CuAl}_2$  和  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

(4) Cu 与 Al 原子尺寸差较大、电负性差较小是 Cu-Al IMC 生长速率比 Au-Al IMC 小的本质原因.

#### 参考文献

- [1] Harman G G. *Wire Bonding in Microelectronics, Materials, Processes, Reliability, and Yield*. 2nd ed, New York: McGraw-Hill, 1997: 21
- [2] Nguyen L T, McDonald D, Danker A R, Ng P. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Technol*, 1995; 18A: 423
- [3] Philofsky E. *Solid-State Electron*, 1970; 13: 1391
- [4] Clatterbaugh G V, Weiner J A, Charles H K. *IEEE Trans Compon Hybrid Manuf Technol*, 1984; CHMT-7: 349
- [5] Funamizu Y, Watanabe K. *Trans Jpn Inst Met*, 1971; 12: 147
- [6] Braunovic M, Alexandrov N. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Technol*, 1994; 17: 78
- [7] Tamou Y, Li J, Russell S W, Mayer J W. *Nucl Instrum Method Phys Res*, 1992; 64B: 130
- [8] Rajan K, Wallach E R. *J Cryst Growth*, 1980; 49: 297
- [9] Kim H J, Lee J Y, Paik K W, Koh K W, Won J H, Choe S Y, Lee J, Moon J T, Park Y J. *IEEE Trans Compon Packag Technol*, 2003; 26: 367
- [10] Murali S, Srikanth N, Vath C J III. *Mater Res Bull*, 2003; 38: 637
- [11] Westbrook J H, Fleischer R L. *Intermet Compd*, 1994; 91125: 227